Requested document: || DE4210398 click here to view e pdf document

Device for determining the partial pressure of gases in a gas mixture

Patent Number:

☐ <u>EP0563613</u>, <u>A3</u>, <u>B1</u>

Publication date:

1993-10-06

Inventor(s):

GERBLINGER JOSEF DR (DE); MEIXNER HANS PROF (DE)

Applicant(s):

SIEMENS AG (DE)

Requested Patent:

☐ DE4210398

Priority Number(s):

Application Number: EP19930103490 19930304 DE19924210398 19920330

IPC Classification:

G01N27/12; G01N27/14

EC Classification:

G01N27/12, G01N33/00D2D2

Equivalents:

ES2106904T

Cited Documents:

EP0056752; EP0014092; EP0001512

Abstract

More stringent environmental constraints result in an ever wider field of application for sensors which are suitable for detecting combustion products. These sensors are used to optimise combustion processes in order to minimise pollution. The invention describes an arrangement comprising a first and second gas sensor. These sensors consists of a resistive material, e.g. a metal oxide such as SrTiO3, and are suitable for detecting oxygen partial pressures in gas mixtures. The particular advantage in the arrangement according to the invention consists in the second gas sensor, owing to doping, showing no dependence of its conductivity behaviour on the oxygen partial pressure of the gas mixture. However, it has precisely the same temperature dependence of the conductivity behaviour as the first gas sensor. Thus it is possible to dispense with less reliable - in terms of their insulating behaviour - nitride passivations of the sensor, and to use the

second gas sensor at the same time as a temperature sensor for the sensor heater.

Data supplied from the esp@cenet database - I2





19 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES PATENTAMT

⊕ Offenlegungsschrift ⊕ DE 42 10 398 A 1

2) Aktenzeichen:

P 42 10 398.3

2 Anmeldetag:

30. 3.92

43 Offenlegungstag:

7. 10. 93

(5) Int. Cl.5:

G 01 N 27/417

G 01 N 33/497 C 23 C 14/08 C 23 C 14/34 C 04 B 35/10

C 04 B 41/87 B 41 M 1/34

A 61 B 5/083

(1) Anmelder:

Siemens AG, 80333 München, DE

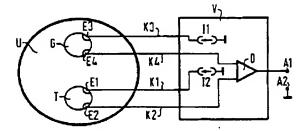
② Erfinder:

Gerblinger, Josef, Dipl.-Phys., 8900 Augburg, DE; Meixner, Hans, Dipl.-Phys., 8013 Haar, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PetG ist gestellt

- (6) Anordnung zur Bestimmung eines Gaspartialdruckes in einem Gasgemisch
- Verschärfte umweltpolitische Rahmenbedingungen bedingen einen immer breiteren Einsatzbereich von Sensoren, die zur Detektion von Verbrennungsprodukten geeignet sind. Diese Sensoren werden dazu benutzt, Verbrennungsprozesse zu optimieren, um die Schadstoffemissionen zu minimieren.

Mit der Erfindung wird eine Anordnung aus einem ersten und zweiten Gassensor beschrieben. Diese Sensoren bestehen aus einem resistiven Material, z. B. einem Metalloxid wie SrTiO₃ und sind dazu geeignet Sauerstoffpartialdrücke in Gasgemischen zu detektieran. Der besondere Vorteil bei der erfindungsgemäßen Anordnung besteht darin, daß der zweite Gassensor durch Dotierung keine Abhängigkeit seines Leitfähigkeitsverhaltens vom Sauerstoffpartialdruck des Gasgemisches aufweist. Er weist aber exakt dieselbe Temperaturabhängigkeit des Leitfähigkeitsverhaltens wie der erste Gassensor auf. So kann man auf - in bezug auf ihr Isolstionsverhalten - nicht so zuverlässige Nitrid-Passivierungen des Sensors verzichten, und den zweiten Gassensor gleichzeltig als Temperatursensor für die Sensorheizung verwenden.



Die folgenden Angeben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen BUNDESDRUCKEREI 08.93 308.040/58

Beschreibung

Die steigenden Umweltbelastungen (z. B. Treibhauseffekt) durch Verbrennungsprodukte (z. B. CO, CO2, CH_x oder NO_x) haben in den letzten Jahren zu einer immer stärker werdenden Forderung nach einer Reduzierung der Schadstoffemissionen bei Verbrennungsprozessen aller Art geführt.

Aus der Notwendigkeit heraus, die Verbrennungs-Sensoren, die die Verbrennungsprodukte dieser Prozesse mit hinreichender Schnelligkeit und Genauigkeit detektieren können. Im besonderen Maße besteht die Notwendigkeit, Sauerstoffpartialdrücke in Gasgemischen zu detektieren, um so bei Verbrennungsprozessen stöchiometrische Gemische einstellen oder Einhalten zu können. Besonders schadstoffintensive, häufige Verbrennungsprozesse treten beim Betrieb von Verbrennungsmotoren auf. In Kraftfahrzeugen z. B. werden zur Detektion von Sauerstoffpartialdrücken Yttrium-stabilisierte Zirkonoxid ZrO2 Sensoren verwendet. Diese benötigen für ihren Betrieb ein Sauerstoff Referenzvolumen, welches die Miniaturisierung der Sonden begrenzt 1.

Im Unterschied zu diesen potentiometrischen Sonden 25 können auch resistive Sauerstoffsensoren eingesetzt werden. Bei diesen Sonden ändert sich die Leitfähigkeit des sensitiven Materials entsprechend dem Sauerstoffpartialdruck der Umgebung des Sensors 2. Bei genügend hohen Temperaturen stellt sich ein Gleichgewicht 30 zwischen den im Metalloxidgitter, das für die Sensoren Verwendung findet, vorhandenen Sauerstoffleerstellen und den Gasmolekülen der Umgebung ein. Wird z. B. das Angebot von Sauerstoffmolekülen an der Oberfläche des sensitiven Materials verringert, so diffundieren 35 Sauerstoffionen aus dem Metalloxidgitter an die Oberfläche, verbinden sich zu Sauerstoffmolekülen und verlassen schließlich das Gitter.

Dieser Vorgang dauert so lange, bis sich ein chemisches Gleichgewicht zwischen den Konzentrationen der 40 Sauerstoffionen im Gitter und den Sauerstoffmolekülen der Umgebung einstellt. Beim Verlassen der Gitterplätze bleiben Gitterelektronen zurück, die zu einem Anstieg der Elektronenleitung führen. Bei einem Anwachsen der Konzentration von Sauerstoffmolekülen in der Sensorumgebung nimmt das sensitive Material Sauerstoffionen auf. In diesem Fall verringert sich die zur elektrischen Leitfähigkeit beitragende Anzahl von Elektronen. Da die geschilderten Vorgänge reversibel sind, kann jedem Sauerstoffpartialdruck der Sensorumge- 50 bung eine bestimmte Leitfähigkeit des sensitiven Materials zugeordnet werden 3. Resistive Sauersensoren benötigen im Gegensatz zu potentiometrischen Sauerstoffsensoren keine Referenzatmosphäre. Es steht einer Miniaturisierung dieser Sensoren also nichts im Wege 4. 55 Bisher werden vor allem Titanoxid TiO2 und Zinnoxid SnO₂ als Sensormaterialien für resistive Sauerstoffsensoren verwendet 5, 6. Beide Materialien weisen aber eine Reihe von Nachteilen auf, die den gewünschten Einsatz im Abgastrakt eines Kraftfahrzeuges nicht er- 60 lauben. So sind Sensoren aus SnO2 nur bis Temperaturen von maximal 500°C sinnvoll einsetzbar und besitzen in diesem Temperaturbereich zusätzlich in erhöhtem Maße Querempfindlichkeiten gegenüber CO, HC und H₂ · TiO₂ Sensoren sind für den gewünschten Anwen- 65 dungsfall ebenfalls nicht geeignet, da dieses Material nur bis maximal 950°C einsetzbar ist.

Wie aus der älteren europäischen Anmeldung

91 16 728.6 "Abgassensor in Planartechnologie zur Regelung der Kfz-Motoren" hervorgeht, kann man zur Kompensation von Temperatureffekten mehrere solcher Gassensoren, die dort als Metalloxid-Meßwiderstände bezeichnet werden, in Form von Widerstands-Meßbrücken zusammenschalten, um ein dem Partialdruck eines Gases in einem Gasgemisch proportionales Auswertesignal zu erhalten. Dort wird ein Teil dieser Gassensoren mit Siliziumnitrid passiviert, d. h. ihre Leitprozesse zu optimieren, erwächst die Forderung nach 10 fähigkeit ändert sich unabhängig vom im Gasgemisch vorhandenen Sauerstoffpartialdruck nur noch in Abhängigkeit der Temperatur. Im allgemeinen werden diese Sensoren beheizt und auf einem Temperaturniveau gehalten, das über der Temperatur des Gasgemisches liegt, in welchen der Gaspartialdruck bestimmt werden

Die dieser Erfindung zugrundeliegende Aufgabe besteht darin, eine weitere Anordnung anzugeben, mit der Partialdrücke von Gasen in Gasgemischen bestimmt werden können.

Diese Augabe wird gemäß den Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst.

Alle übrigen Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Anordnung besteht darin, daß der zweite Gassensor aus demselben Material besteht wie der erste Gassensor und durch eine geeignete Maßnahme vom Sauerstoffpartialdruck des Gasgemisches unabhängig gemacht worden ist. Es ist durch diese Maßnahme sichergestellt, daß dieser zweite Gassensor dasselbe temperaturabhängige Leitfähigkeitsverhalten aufweist wie der erste Gassensor. Somit kann mit großer Genauigkeit aus den beiden Signalen, die an den Gassensoren gemessen werden können, ein Auswertesignal ermittelt werden, das dem Gaspartialdruck des zu bestimmenden Gases aus dem Gasgemisch proportional ist. Es kann auf einen zusätzlichen Temperatursensor für die Sensorheizung verzichtet werden, da der zweite Gassensor als solcher dienen kann. Besonders vorteilhaft bei der erfindungsgemäßen Anordnung ist es auch, daß mit ihr Sauerstoffpartialdrücke bestimmt werden können, denen eine gro-Be Rolle bei Verbrennungsprozessen zukommt.

Weiterhin vorteilhaft ist es, Sensoren aus Metalloxiden einzusetzen, da es viele Metalloxide gibt, die Sauerstoff interstitiell gelöst enthalten und somit als Sensormaterial in Frage kommen.

Besonders geeignet für den Einsatz als Sensormaterialien in der erfindungsgemäßen Anordnung sind SrTiO3, TiO2 oder CeO2, da sie aufgrund ihrer Materialeigenschaften ein besonders günstiges Detektionsverhalten für Sauerstoffpartialdrücke aufweisen.

Besonders günstig für den Einsatz in der erfindungsgemäßen Anordnung sind Gold, Calzium oder Yttrium als Dotierungsmaterialien. Sie sind besonders geeignet das Ansprechverhalten der Sensormaterialien auf Partialdruckänderungen, auch schon bei niedrigen Dotierungskonzentrationen zu neutralisieren. So wird sichergestellt, daß das temperaturabhängige Leitfähigkeitsverhalten der Sensormaterialien durch die Dotierungsmaßnahmen nicht beeinträchtigt wird.

Günstig ist es in der erfindungsgemäßen Anordnung besonders SrTiO₃ mit Gold zu dotieren, da schon geringe Golddotierungskonzentrationen ausreichen, um das SrTiO₃ als Sensormaterial für Partialdruckänderungen des Umgebungsgases unempfindlich zu machen.

Weiterhin günstig am Einsatz in der erfindungsgemä-Ben Anordnung sind Sensoren aus CeO2, die mit Yttri-

um oder Calzium dotiert sind, da diese Materialien geeignet sind das Leitfähigkeitsverhalten in Bezug auf die Partialdruckänderungen des Umgebungsgases auch schon in geringen Konzentrationen zu neutralisieren.

Weiterhin vorteilhaft ist der Einsatz der erfindungsgemäßen Anordnung in einem Verfahren, bei dem die Atemfunktion von Lebewesen überwacht wird. Das schnelle Ansprechverhalten der Sensoren ist besonders geeignet, kritische Situationen in der Atemfunktion von Lebewesen herauszufinden und geeignete Maßnahmen 10 einzuleiten.

Weiterhin vorteilhaft bei der erfindungsgemäßen Anordnung ist es beide Gassensoren auf einem Substrat aufzubringen, um die Abmessung der Anordnung zu

Vorteilhaft ist es, in der erfindungsgemäßen Anordnung ein Substrat aus Al2O3 zu verwenden, da es in Bezug auf seine Temperatureigenschaften besonders fur den Einsatz bei hohen Temperaturen geeignet ist.

Günstig ist auch der Einsatz des Sputterverfahrens 20 zur Aufbringung der Sensorgeometrie auf das Subtrat, da damit das Meßverhalten der beiden Gassensoren genau eingestellt werden kann.

Vorteilhaft ist auch die Anwendung des Siebdruckverfahrens zur Aufbringung der Sensorgeometrie auf 25 das Substrat, da es für die Massenproduktion besonders geeignet ist.

Im folgenden wird die erfindungsgemäße Anordnung durch Figuren weiter erläutert.

Fig. 1 zeigt ein Beispiel der erfindungsgemäßen An- 30

Fig. 2 zeigt ein Beispiel eines Sensoraufbaues der erfindungsgemäßen Anordnung.

In Fig. 3 ist die Leitfähigkeit der Sensoren in Abhänchen Temperaturen dargestellt.

In Fig. 1 ist ein Beispiel der erfindungsgemäßen Anordnung dargestellt. Sie zeigt ein Gasgemisch U, einen ersten Gassensor G und einen Temperatursensor T. Der erste Gassensor G weist Anschlüsse E3 und E4 auf. Der 40 Temperatursensor T weist Anschlüsse E1 und E2 auf. Am ersten Gassensor kann ein Signal S1 gemessen werden und am zweiten Gassensor wird in Abhängigkeit

der Temperatur ein Signal S2 gemessen.

Über elektrisch leitende Verbindungsleitungen K1 bis 45 K4 die gleich nummeriert sind wie die Anschlüsse E, mit denen sie verbunden sind, sind der erste Gassensor G und der zweite Gassensor T mit einer nachgeschalteten Verarbeitungseinheit V verbunden. In der nachgeschalteten Verarbeitungseinheit V befinden sich eine Konstantstromquelle 11, die beispielsweise einen Strom von 100 Mikroampere liefert. Diese Konstantstromquelle I1 versorgt den ersten Gassensor G mit einem Konstantstrom. Bei einer Widerstandsänderung des ersten Gassensors findet an ihm ein Spannungsabfall statt. Eine 55 zweite Konstantstromquelle 12 innerhalb der Verarbeitungseinheit V, ist mit dem zweiten Gassensor T verbunden, der ein nur von der Temperatur abhängiges Signal liefert. Im Falle einer Widerstandsänderung am Gassensor T findet dort ein Spannungsabfall statt. Diese 60 beiden Spannungsabfälle werden einem Differenzverstärker D zugeführt, dieser subtrahiert diese beiden Spannungsabfälle und liefert an den Ausgängen A1 und A2 ein dem Partialdruck eines Gases innerhalb des Gasgemisches proportionales Ausgangssignal. Hier wird 65 der Sauerstoffpartialdruck bestimmt. Der Differenzverstärker D kann beispielsweise aus einem Operationsverstärker aufgebaut sein. Dieser Operationsverstärker ist

beispielsweise beschaltet wie es in U. Tietze, CH. Schenk, "Halbleiterschaltungstechnik" (9. Auflage) unter Subtrahierer beschrieben ist.

Die Widerstandsänderung des ersten Gassensors, 5 bzw. die Leitfähigkeitsänderung des ersten Gassensors unter Einfluß von Sauerstoffpartialdruckänderungen des Gasgemisches U läßt sich wie folgt erklären: Im Falle einer Partialdruckzunahme des Sauerstoffes versuchen Sauerstoffmoleküle in das Gitter, aus dem der erste Gassensor aufgebaut ist, einzudringen. Sie spalten sich zu Ionen auf und diffundieren in das Gitter ein. Im Gitter binden diese Sauerstoffionen Elektronen an sich und das Gitter verarmt so langsam an Elektronen. Die Leitfähigkeit nimmt ab. Das heißt der Widerstand wird größer. Mit zunehmender Eindiffusion in das Gitter wird ein anderer Leitungseffekt dominierend. Die Defektelektronenleitung, d. h. Löcherleitung. Die Leitfähigkeit des ersten Gassensors G nimmt wieder zu, bzw. der Ohm'sche Widerstand nimmt wieder ab. Diese beschriebenen Vorgänge sind reversibel. Falls also eine Partialdruckabnahme im Gasgemisch U stattfindet, so diffundieren die Sauerstoffionen wieder aus dem Gitter des ersten Gassensors heraus und bilden Sauerstoffmoleküle. Dabei hinterlassen sie im Gitter die Elektronen, die sie vorher an sich gebunden hatten und die Leitfähigkeit des Sensormaterials nimmt wieder zu, bzw. der Ohm'sche Widerstand nimmt ab. Diese Änderungen können mit der Verarbeitungseinheit V festgestellt werden und führen zu einer Änderung im Ausgangssignal, daß an den Anschlüssen A1 und A2 abgegeben wird.

Fig. 2 zeigt die erfindungsgemäße Anordnung am Beispiel eines Sensoraufbaues. Es sind dargestellt Elektroden E1 bis E4 und ein Substrat S, ein zweiter Gassensor T und ein erster Gassensor G. Die Gassensoren gigkeit des Sauerstoffpartialdrucks bei unterschiedli- 35 können beispielsweise aus SrTiO3 oder TiO2, oder CeO2 ausgeführt sein. Die einzelnen Bestandteile der erfindungsgemäßen Anordnung können beispielsweise durch Sputtern oder Siebdruck aufgebracht sein. An den Elektroden E1 und E2 kann analog zur Fig. 1 das Signal S2 abgegriffen werden. An den Elektroden E3 und E4 kann wie in Fig. 1 am ersten Gassensor G das Signal S1 gemessen werden. Als Substrat in diesem Aufbau dient beispielsweise Al₂O₃. Wie man besonders vorteilhaft aus Fig. 2 erkennen kann, ist für den zweiten Gassensor T keine zusätzliche Abschirmungsmaßnahme vom Gasgemisch erforderlich. Dies wird dadurch erreicht, daß der zweite Gassensor nicht auf Partialdruckänderungen reagiert, weil er dotiert ist und somit seine Leitfähigkeit nur in Abhängigkeit der Temperatur und nicht in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck ändert. Dieser zweite Gassensor T kann deshalb auch als Temperatursensor für die Sensorheizung verwendet werden. Unsicherheiten im Isolationsverhalten, wie sie bei der Passivierung mit Nitrid-Verbindungen auftreten können, kommen nicht vor.

In Fig. 3 ist die Leitfähigkeit Gassensor G, T und der Sauerstoffpartialdruck in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Es werden dargestellt das Leitfähigkeitsverhalten des ersten Gassensors og und des zweiten Gassensors of bei zwei verschiedenen Temperaturen TI und T2. Auf der horizontalen Achse ist der Logarithmus des Sauerstoffpartialdrucks des Gasgemisches U aufgetragen und auf der vertikalen Achse der Logarithmus der Leitfähigkeit o. In diesem Fall ist T1 größer als T2, und wie man erkennen kann, steigt die Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur an. Bei der Temperatur T2 weist die Leitfähigkeit des zweiten Gassensors T keine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck auf. Das sieht

man daran, daß on(T2) über den gesamten Druckbereich konstant bleibt. Deutlich ist erkennbar, daß der erste Gassensor G eine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck aufweist. Dies erkennt man aus dem Verlauf der Geraden og(T2). Auch bei der Temperatur T1 kann man erkennen, daß der zweite Gassensor T keine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck aufweist. Erreicht wurde dieser Sachverhalt durch Dotierung mit einem Material wie beispielsweise Gold. Dies ergibt sich aus der Geraden or(T1). Sie verläuft über den gesamten 10 Druckbereich konstant. Der erste Gassensor weist auch bei der höheren Temperatur T1 eine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck des Gasgemisches U auf, wie man dies am Verlauf der Geraden og(T1) erkennen kann. Weiterhin ist zu bemerken, daß sich die Partial- 15 druckabhängigkeit des ersten Gassensors G bei der höheren Temperatur T1 durch eine Parallelverschiebung der Gerade bei der niederen Temperatur T2 ableiten läßt. Ebenso gilt dies für die Abhängigkeit des zweiten Gassensors bei T1 und T2. Die Geraden lassen sich auch 20 hier durch Parallelverschiebung ineinander überführen. Deutlich kann man erkennen, daß der Betragsunterschied $\Delta\sigma$ bei einem Umgebungsdruck P1 bei den Temperaturniveaus T1 und T2 gleichbleibt. Diese Bedingung ist besonders wichtig für die erfindungsgemäße Anord- 25 nung, da nur so direkt der Sauerstoffpartialdruck des Gasgemisches ermittelt werden kann, weil die Temperaturabhängigkeit durch die Differenzbildung zwischen dem Signal des zweiten Gassensors S2 und dem Signal des ersten Gassensors S1 bei beliebigen Temperaturen 30 herausfällt

Patentansprüche

1. Anordnung zur Bestimmung eines Gaspartialdruckes in einem Gasgemisch (U), bei der a) ein erster Gassensor (G) aus einem ersten Material vorgesehen ist, das in Abhängigkeit des zu bestimmenden Gaspartialdruckes seine Leitfähigkeit bzw. seinen Ohm'schen Widerstand ändert, und ein 40 erstes Meßsignal (S1) zur Bestimmung des Gaspartialdruckes gemessen wird,

b) ein zweiter Gassensor (T) aus demselben Material wie der erste Gassensor (G) vorgesehen ist, der den gleichen Umgebungsbedingungen unterliegt wie der erste Gassensor (G), und bei dem durch Dotierung mit einem zweiten Material sichergestellt ist, daß er seinen Ohm'schen Widerstand bzw. seine elektrische Leitfähigkeit nicht mehr in Abhängigkeit des Gaspartialdruckes des zu bestimmenden Gases ändert, und ein zweites Meßsignal (S2) gemessen wird,

c) sich ein dem zu bestimmenden Gaspartialdruck proportionales Auswertesignal unabhängig von der Temperatur des Gasgemisches dadurch ergibt, 55 daß das erste und das zweite Meßsignal (S1, S2) voneinander subtrahiert werden.

2. Anordnung nach Anspruch 1, bei der der Sauerstoffpartialdruck eines Gasgemisches (U) bestimmt wird

3. Anordnung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei dem das Sensormaterial der Gassensoren (G, T) wenigstens ein Metalloxid ist.

4. Anordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei der das Sensormaterial SrTiO₃, oder TiO₂, oder ₆₅ CeO₂ ist.

5. Anordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei der das als Dotierungsmaterialien wenigstens Gold,

Calzium oder Yttrium Verwendung finden.

6. Anordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei der SrTiO₃ mit Gold dotiert wird.

 Anordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei der ClO₂ wenigstens mit Yttrium, oder Calzium dotiert wird.

8. Anordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei der die Gassensoren (G, T) auf einem Substrat (S) aufgebracht sind.

9. Anordnung nach Anspruch 8, bei der das Substrat (S) Al₂O₃ ist.

10. Anordnung nach Anspruch 8, bei der die Aufbringung der Sensorgeometrie durch Sputtern erfolgt.

11. Anordnung nach Anspruch 8, bei der die Aufbringung der Sensorgeometrie durch Siebdruck erfolgt.

12. Verfahren zur Verwendung der Anordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, zur Überwachung der Atemfunktion eines Lebewesens, bei dem die durch den Atemvorgang bewirkte periodische Sauerstoffpartialdruckänderung der ausgeatmeten Luft ermittelt wird und Unregelmäßigkei-

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

ten der Periode ausgewertet werden.

Nummer: Int. Cl.⁵: Offenlegungstag: DE 42 10 298 A1 G 01 N 27/417 7. Oktober 1993

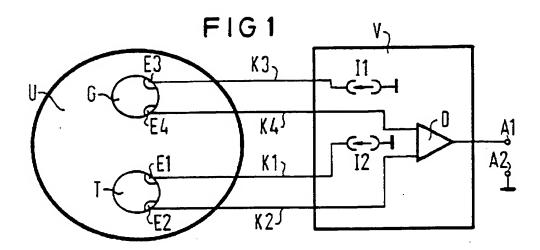
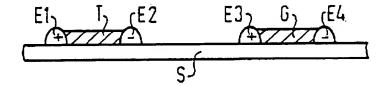
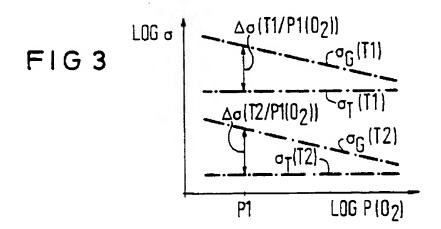


FIG 2





308 040/58